Thermodynamik
Serie 6

Aufgabe 6.1 Legendre Transformation

In der Thermodynamik ist die Legendre Transformation $\mathcal{L}$ bei der Behandlung von Potentialen wichtig. Sie erlauben es, von Potentialen $U(S,V)$ abhängig von extensiven Parametern, S,V, auf Potentiale, $G(T,p)$, die von (intensiven) Gleichgewichtsparametern, T,p abhängen, überzugehen. Die Transformation tritt auch in der klassischen Mechanik beim Übergang von Lagrange zum Hamiltonformalismus auf und in der ED, wenn man bei Kapazitätsnetzwerken von der Ladung Q auf das elektrischen Potentiale U wechselt. Die Legendre Transformation der Funktion $f(x)$ ist definiert durch

$$f^*(p) = (\mathcal{L}f)(p) = \sup_x [xp - f(x)].$$

Die Definition macht nur für konvexe Funktionen $f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) \leq \lambda f(x_1) + (1-\lambda)f(x_2)$, $\lambda \in [0,1]$, Sinn, da die Transformation sonst nicht umkehrbar ist.

1. Wie kann man die Legendre Transformation geometrisch verstehen? Wie sieht die geometrische Rücktransformation aus?

2. Zeige, $f^*(p)$ is konvex.

3. Falls f stetig differenzierbar und strikt konvex, zeige, dass
$$f^*(p) = xp - f(x)$$
mit $p = f'(x)$, d.h. die Legendre Transformation wechselt von x zu $f'(x)$ als unabhängiger Variablen.

4. Falls f stetig differenzierbar und strikt konvex, zeige, dass
$$f^{**}(x) = f(x)$$

5. Berechne $f^*(\mathbf{p})$ für
$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\mathsf{A}\mathbf{x} + c,$$
wobei A eine symmetrische $N \times N$ Matrix und c eine Konstante ist.

6. Berechne $f^*(p)$ und $f^{**}(x)$ für $f(x) = c\exp(x)$ und vergleiche das Resultat mit der naiven Transformation $F(p) = f(x)$ mit $p = f'(x)$. Wie sieht die Rücktransformation der allgemeinen naiven Transformation aus und warum ist sie nicht eindeutig.

7. Berechne $f^*(p)$ mit
$$f(x) = \begin{cases} x^2/2 & x \leq 1 \\ x - 1/2 & 1 \leq x \leq 2 \\ x^2 - 3x + 7/2 & 2 \leq x \end{cases}.$$

8. Berechne die Legendre Transformierte $f^*(p)$ der Funktion
$$f(x) = \begin{cases} x^2/2 & x \leq 1 \\ -x^2 + 4x - 5/2 & 1 \leq x \leq 2 \\ x^2 - 3x + 7/2 & 2 \leq x \end{cases},$$
die nicht konvex ist. Wie sieht die rücktransformierte Funktion $f^{**}(x)$ aus?

Aufgabe 6.2 Extremalprinzip der Potentiale

Die Entropie $S(V, U)$ als Zustandsfunktion erfüllt das Maximumprinzip, was besagt, dass bei festgehaltenen Parametern V, U, das System genau dann im Gleichgewicht ist, wenn die Entropie maximal wird. Eine Zustandsfunktion mit einem solchen Extremalprinzip nennen wir Potential, z.B. erfüllt $U(S, V)$ im Gleichgewicht ein Minimumprinzip bei festgehaltenem S und V. Mit den Eigenschaften der Legendre Transformation kann man weitere Potentiale erhalten (siehe Vorlesung).

Betrachte ein thermisch isoliertes System, das aus einigen nicht im thermischen Gleichgewicht miteinander befindlichen Körpern besteht. Im Verlauf des Prozesses, der das Gleichgewicht des Systems einstellt, kann (an irgendwelchen äusseren Objekten) Arbeit geleistet werden. Der Übergang in das Gleichgewicht kann aber auf verschiedene Weise ausgeführt werden, wobei auch die verschiedene Gleichgewichtszustände erreicht werden. Wir sind an der Arbeit interessiert, die auf Grund der Tatsache geleistet wird, dass sich das System nicht im Gleichgewicht befindet, und dementsprechend ist das Volumen V am Anfang und Ende des Prozesses gleich gross.

1. Das System sei am Anfang im Zustand charakterisiert durch U_0, S_0 und V. Es geht über in einen Gleichgewichtszustand $U(S, V)$. Wie muss der Prozess geführt werden, damit man die maximale Arbeit erreicht? Wie gross ist ΔW_{max}? Berechne dazu

$$\left.\frac{\partial \Delta W}{\partial S}\right|_V .$$

2. Betrachte ein System, das aus zwei Untersystemen mit den Temperaturen T_1 und T_2 besteht, $T_2 > T_1$. Wenn man das Gleichgewicht des Gesamtsystems erreicht, indem die Körper in thermischen Kontakt gebracht werden, wird keine Arbeit geleistet und die Entropie nimmt zu, siehe Serie 4. Wie muss man den Gleichgewichtszustand erreichen, damit die maximale Arbeit geleistet wird?